

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08012886 A

(43)Date of publication of
application: 16. 01 . 96

(51)Int. Cl. C08L 81/02
C08K 3/00
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 5/54
C08K 7/02

(21)Application number: 06152327

(22)Date of filing: 04 . 07 . 94

(71)Applicant: POLYPLASTICS CO

(72)Inventor: ANADA YUKIO
NAKAGAWA NOZOMI
TOKUSHIGE KAZUTOMO
NITO TOSHIKATSU

(54)POLYARYLENE SULFIDE RESIN
COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin composition excellent in moldability and mechanical properties without corroding and fouling metallic parts such as a metallic mold in molding by melt kneading a polyarylene sulfide resin with a specific metallic carbonate, etc., an alkoxysilane compound and an inorganic filler in a specified proportion.

CONSTITUTION: This resin composition is

obtained by melt kneading (A) 100 pts.wt. polyarylene sulfide resin having 70mol% p-phenylene sulfide groups with (B) 0.1-10 pts.wt. carbonate, hydroxide, oxide of a metal selected from zinc, magnesium and barium pretreated with an alkoxysilane compound such as an aminoalkoxysilane or its mixture or a complex salt, (C) 0-10 pts.wt. alkoxysilane compound such as an epoxyalkoxysilane and (D) 5-500 pts.wt. inorganic filler such as a glass fiber or a carbon fiber.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/00	A			
23/08	C			

発明の数2 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-181677	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22) 出願日	昭和59年(1984)8月31日	(72) 発明者	立花 薫 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
(65) 公開番号	特開平6-125015	(74) 代理人	弁理士 久木元 彰 (外1名)
(43) 公開日	平成6年(1994)5月6日		
		審査官	津野 孝
		(56) 参考文献	実開 昭55-86353 (J P, U)

(54) 【発明の名称】 半導体容器とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解メッキを施されるピンと、
前記ピンに電氣的に接続されてその電位をグリーンシート
の端部に導く第1のグリーンシート表面導電膜と、
パッケージ表面のインデックスマークのメタライズ部分
と、
前記インデックスマークのメタライズ部分と電氣的に接
続されてその電位をグリーンシートの端部に導く第2の
グリーンシート表面導電膜とを有し、
第2のグリーンシート表面導電膜はパッケージ内部に配
置され、
前記インデックスマークのメタライズ部分の表面には、
パッケージを構成するグリーンシートの側面で前記第1
のグリーンシート表面導電膜と前記第2のグリーンシー
ト表面導電膜とを電氣的に接続してなす前記ピンの電解

メッキと同時に電解メッキされたメッキ層を有すること
を特徴とする半導体容器。

【請求項2】 電解メッキが施されるピンに接続される
第1のグリーンシート表面導電膜とパッケージ表面のイン
デックスマークのメタライズ部分に電氣的に接続され
る第2のグリーンシート表面導電膜とをパッケージを構
成するグリーンシートの側面にまで導き、且つパッケー
ジの側面で前記第1および第2のグリーンシート表面導
電膜を電氣的に接続した後に、前記ピンに対して電解メ
ッキを施すことで前記インデックスマークのメタライズ
部分表面にも同時に電解メッキされたメッキ層を形成
し、メタライズパターンを形成したパッケージの側面は
メタライズパターンとともに除去する工程を含むことを
特徴とする半導体容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体容器とその製造方法、特にセラミックパッケージのインデックスマーク（認識マーク）の表面処理を電解メッキにより行った半導体装置のセラミックパッケージとその製造方法に関する。

【0002】集積回路が形成された半導体チップを搭載する半導体容器は知られており、その例は図3の(a)と(b)に示される。図3(a)にはかかる半導体容器が一部切欠して示され、同図において、1はセラミックパッケージ、2(1)、2(2)・・・2(n)は半導体チップの集積回路を半導体容器が実装される基板と接続するためのピン、3はシールリング、4はワイヤボンディングパターンで、このワイヤボンディングパターンと半導体チップの電極パッドとがワイヤで接続される。5はダイアタッチで、その上に図示しない半導体チップがダイ付けされる。図3(b)はふた（キャップともいう）6がシールされた半導体容器を示す。図3(a)と(b)においてピンは正面に配置されたもののみを簡略して示すが、実際には数ピンから二百数十ピンが設けられる。

【0003】

【従来の技術】従来、セラミックパッケージ1の表面にはインデックスマークが付されている。インデックスマーク7は、図3(a)には符号2(1)で示すピンの真上に付けられる。ピン2(1)は1ピン（第1ピン）と呼称されるピンで、その他のピン2(2)・・・2(n)は1ピンを基準に所定のパターンで配置され、半導体容器の実装は1ピン2(1)を基準にしてなされるので、インデックスマークは半導体容器の実装における位置ぎめのための重要な機能を果たす。インデックスマーク7は図4の部分的拡大断面図に詳細に示され（なお図4において、図3に図示した部分と同じ部分は同一符号を付して表示する）、それはタングステン(W)、モリブデン(Mo)、マンガガン(Mn)の如き金属で作られるメタライズ部7aと、メタライズ部7aの上に形成された無電解ニッケル/金メッキ層7bとからなる。半導体容器の製造においては、図3(a)に示される構造体を作った後に、ピン2(1)、2(2)・・・2(n)、シールリング3、ワイヤボンディングパターン4の金メッキをなす。そのためには、これらの部分を電気的に接続して金メッキを3μm程度の厚さに形成するが、前記したメタライズ部7aは電気的に島の如く孤立した部分であるので、メタライズ部7aの上のリッケル/金メッキ層7bは無電解メッキで形成され、その厚さはオングストローム(Å)のオーダーの薄いものとなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】半導体容器に半導体チップをダイ付けするときには容器を400℃程度に加熱する。ところで、インデックスマーク7の金メッキ層7bは前記した如く無電解メッキで形成され薄いものであるの

で、黒色に変色し易く、そうするとインデックスマーク7が目立たなくなり本来の認識用機能を果たすことができない問題がある。それはまた密着力がないために剥げ易く、金メッキ層7bが剥げ落ちると、半導体容器が実装された基板に入り込みショートを惹起する問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】解決しようとする問題は、半導体容器に、変色したり剥げ落ちたりすることのないインデックスマークを、半導体容器のピン・シールリング、ワイヤボンディングパターンなどに金メッキを施すときに同時にメッキして形成することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体容器は、電解メッキを施されるピンと、前記ピンに電気的に接続されてその電位をグリーンシートの端部に導く第1のグリーンシート表面導電膜と、パッケージ表面のインデックスマークのメタライズ部分と、前記インデックスマークのメタライズ部分と電気的に接続されてその電位をグリーンシートの端部に導く第2のグリーンシート表面導電膜とを有し、第2のグリーンシート表面導電膜はパッケージ内部に配置され、前記インデックスマークのメタライズ部分の表面には、パッケージを構成するグリーンシートの側面で前記第1のグリーンシート表面導電膜と前記第2のグリーンシート表面導電膜とを電気的に接続してなす前記ピンの電解メッキと同時に電解メッキされたメッキ層を有することを特徴とし、また本発明の製造方法は、電解メッキが施されるピンに接続される第1のグリーンシート表面導電膜とパッケージ表面のインデックスマークのメタライズ部分に電気的に接続される第2のグリーンシート表面導電膜とをパッケージを構成するグリーンシートの側面にまで導き、且つパッケージの側面で前記第1および第2のグリーンシート表面導電膜を電気的に接続した後に、前記ピンに対して電解メッキを施すことで前記インデックスマークのメタライズ部分表面にも同時に電解メッキされたメッキ層を形成し、メタライズパターンを形成したパッケージの側面はメタライズパターンとともに除去する工程を含むことを特徴とする。

【0007】

【作用】すなわち本発明によると、上記インデックスマークは、電解メッキによってピンなど半導体容器の電解メッキされる部分と同じ厚さに形成されるので、変色し難く、また剥がれることなく、充分に目立って認識用の機能を充分に果たすものであり、このインデックスマークは半導体容器のピン、シールリング、ワイヤボンディングなどの金メッキのときに同時に金メッキされるので製造工程が簡略化される。

【0008】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。図1は本発明実施例が断面図で示され、同

図において、11セラミックパッケージ、12(1)、12(2)・・・12(n)はピン、13はシールリング、14はワイヤボンディングパターン、15はダイアタッチを示し、これらは従来例の部分と同じものである。本発明にかかるインデックスマーク16は、メタライズ部16a、ニッケルメッキ層16b、金メッキ層16c とから成り、ニッケルメッキ層16b と金メッキ層16c とは電解メッキによって形成される。なお、図1と次の図2にはインデックスマーク、ニッケルと金のメッキ層などは誇張的に示される。

【0009】図1に示されるインデックスマーク16の形成方法を次に図2を参照して説明する。なお図2において、図1に示したものと同一部分は同一符号を付して表示する。図1に示されるセラミックパッケージ11は、図2(a)に示されるセラミックのグリーンシート11a、11b、11c、11dを積層し焼結して作られ、グリーンシートは図2には模式的に分解断面図で示される。最上層のグリーンシート11aには、インデックスマークのメタライズ部16aが導電性ペースト例えばタングステンペーストで作られ、またコパールのシールリング13、シールパターン17が設けられている。また、メタライズ部に連結するスルーホール(VIAともいう)が形成され、このスルーホール18にはタングステンペーストが埋め込まれている。2層目のグリーンシート11bにはワイヤボンディングパターン14がタングステンペーストで作られ、このパターン14の一方側は図示の如くグリーンシートの縁部から突出し露出部を形成している。3層目のグリーンシート11cにはダイアタッチ15が同様に形成され、その一方側もグリーンシートの縁部から突出し露出部を提供する。4層目のグリーンシート11dには図2(a)に示されるように、スルーホール19が形成され、スルーホール19にはスルーホール18の場合と同様に導電性ペースト(例えばタングステンペースト)が埋め込まれ、ピン12(1)と電氣的に接続されるようになっていく。図2(a)に示されるグリーンシートは図2(b)に示される如く積層される。なお、図2(b)においてグリーンシートは一部切欠して示される。しかる後に、前記したメタライズパターンを電氣的に接続するためメタライズパターン21をグリーンシートの側部に形成し、グリーンシートの縁部から突出するパターンをすべて電氣的に接続する。グリーンシートの焼結後に、メタライズパターン21を電氣的に

メッキ装置に接続し、ニッケル、金の順に電気メッキを行くと、図1に示される如く、メタライズパターン21の上だけでなく、メタライズ部16aの上にもニッケルメッキ層16b、金メッキ層16cが形成される。しかる後に、セラミックパッケージを図1および図2(b)の一点鎖線に沿って研削して半導体容器を完成する。上記の例では、導電性ペーストにタングステンペースト、メッキはニッケルメッキと金メッキをなしたが、本発明の適用範囲はその例に限定されるものではなく、その他のペーストおよびメッキを用いる場合にも及ぶものである。

【0010】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、半導体容器のパッケージのインデックスマークの表面処理を電解メッキにより行うので、インデックスマークはピンなどのメッキと同様に十分な厚さをもって強固に形成され、変色とか剥げ落ちが防止され、かつ、十分に目立つものとして形成されるので、半導体容器の実装を確実なものにするに効果大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の断面図である。

【図2】図2(a)は図1の実施例を形成するグリーンシートの分解断面図、図2(b)は同図(a)のグリーンシートを積層した状態を示す断面図である。

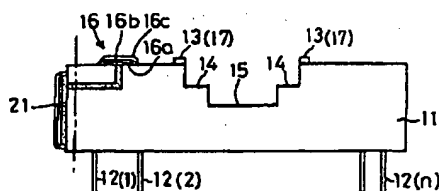
【図3】従来の半導体容器の図で、同図(a)は一部切欠斜視図、同図(b)はシールを付けた半導体容器の斜視図である。

【図4】従来のインデックスマークの断面図である。

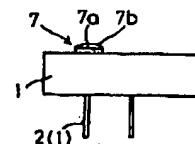
【符号の説明】

- 11 セラミックパッケージ
- 11a・・・11b グリーンシート
- 12(1)・・・12(n) ピン
- 13 シールリング
- 14 ワイヤボンディングパターン
- 15 ダイアタッチ
- 16 インデックスマーク
- 16a 金メッキ層
- 17 シールパターン
- 18、19 スルーホール
- 20、21 メタライズパターン

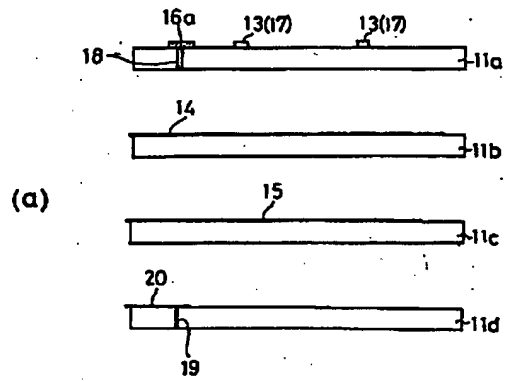
【図1】



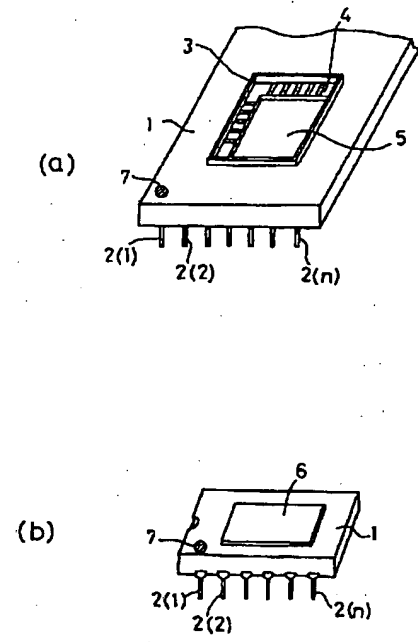
【図4】



【図2】



【図3】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12886

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	LRG			
C 0 8 K 3/00				
3/22				
3/26				
5/54				

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-152327

(22) 出願日 平成6年(1994)7月4日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 穴田 幸雄

静岡県富士市宮島885-11

(72) 発明者 中川 望

静岡県富士市蓼原1190-7

(72) 発明者 徳重 和友

静岡県富士市入山瀬455-7

(72) 発明者 仁藤 敏克

静岡県富士市今泉3-12-11

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 成形時における金型等の金属部を腐蝕、汚染することがなく、又、金属材を組み合わせた成形部品における金属の腐蝕が改善され、しかも成形品の機械物性に優れたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) ポリアリーレンサルファイド樹脂100重量部に対して、(B) アルコキシシラン化合物で予め表面処理された特定の金属化合物0.1～10重量部、(C) アルコキシシラン化合物0～10重量部、(D) 無機充填剤5～500重量部を熔融混練して成るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂100重量部に対して

(B) アルコキシシラン化合物で予め表面処理された亜鉛、マグネシウム、バリウムから選ばれた金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物又はそれらの混合物又は複塩0.1～10重量部

(C) アルコキシシラン化合物0～10重量部

(D) 無機充填剤5～500重量部

を熔融混練して成るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項2】(A) 成分が、p-フェニレンサルファイド基を70モル%以上有するポリアリーレンサルファイド樹脂である請求項1記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項3】(A) 成分が、実質的に直鎖状ポリアリーレンサルファイド樹脂である請求項1又は2記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項4】(A) 成分が、実質的に直鎖状ポリアリーレンサルファイド樹脂と、分岐又は架橋構造を有する熔融粘度2000～20000ポイズ(310℃、剪断速度1200sec⁻¹)のポリアリーレンサルファイド樹脂との混合物である請求項1記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項5】(B) 成分が、アルコキシシラン化合物で予め表面処理された炭酸亜鉛、水酸化亜鉛及び両者の複塩(塩基性炭酸亜鉛)から選ばれた1種又はそれらの混合物である請求項1～4の何れか1項記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項6】(B) 成分の表面処理用アルコキシシラン化合物が、アミノアルコキシシラン及び/又はエポキシアルコキシシランである請求項1～5の何れか1項記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項7】(C) 成分が、アミノアルコキシシラン及び/又はエポキシアルコキシシラン0.1～5重量部である請求項1～6の何れか1項記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項8】(D) 成分が、ガラス繊維又は炭素繊維である請求項1～7の何れか1項記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【請求項9】(D) 成分が、繊維状充填剤と粉状又は板状充填剤との混合物である請求項1～7の何れか1項記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改良されたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。更に詳しくは、成形加工性に優れ、特に成形時における金型等の金属部を腐蝕、汚染することがなく、又、金属材を組み合わせた成形部品における金属の耐腐蝕性が改善され、しかも成

形品の機械物性に優れたポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、化学機器部品材料等の各種機械部品には、高い機械的物性を有し、且つ耐熱性、耐薬品性、難燃性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。ポリフェニレンサルファイド(PPS)に代表されるポリアリーレンサルファイド(PAS)樹脂もこの要求に応える樹脂の一つであり、対コスト物性比が良いこともあって需要をのばしている。しかしながら、この樹脂は分子構造中にイオウ原子を有し、又、製造原材料がイオウ原子と塩素原子を含有している、樹脂合成時にイオウや塩素を多量に含有する副生成物が生成される欠点を持っていて、成形時に金型等の金属材を腐蝕汚染する難点を有し、又、成形部品材料として使用した時、部品中にインサートされる金属や、メッキあるいは蒸着した金属を腐蝕、汚染して支障をきたす等の問題点がある。この問題点を解決するための技術として、従来PAS樹脂に腐蝕性不純物の発生を抑制する捕捉剤を添加することにより、その改善をはかる各種方法が提案され、本発明者らもPAS樹脂の金属に対する腐蝕防止剤として、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、及び両者の複塩から選ばれた何れか一種、又はそれらの混合物をPAS樹脂に配合することにより、PAS樹脂成形時の金型や、成形品に組み込まれる金属材料に対する腐蝕、汚染の防止に極めて有効であることを見だし、特開平2-105857号公報として開示されている。しかし、更に検討した結果、かかる亜鉛等の金属化合物は金属の腐蝕防止には有効であるが、反面、機械的物性を低下させる傾向が認められ、特にガラス繊維その他の無機強化剤や充填剤を配合する場合には上記防蝕剤がPAS樹脂と強化剤や充填剤との接着性を阻害するためか、機械的強度、靱性等の機械的物性が低下することが認められ、この傾向は防蝕剤の配合量が増加すると特に著しく、この点に対する改善が重要な問題となった。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる問題に鑑み、成形金型等の金属に対する充分な耐蝕性を有し、しかも比較的多量の耐蝕剤を用いても引張強伸度、衝撃強度、靱性等の機械的物性に対する悪影響がなく、優れた金属耐蝕性と機械的物性を兼備したPAS樹脂組成物を得べく鋭意研究を重ねた結果、特定の金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物をアルコキシシラン化合物で予め表面処理し、この表面処理した金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物をPAS樹脂及び他の充填剤等と共に、又好ましくは更にアルコキシシラン化合物を加えて熔融混練して組成物を調製することによって、かかる問題点が顕著に改善されることを確認し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は

(A) ポリアリレンサルファイド樹脂100 重量部に対して

(B) アルコキシシラン化合物で予め表面処理された亜鉛、マグネシウム、バリウムから選ばれた金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物又はそれらの混合物又は複塩0.1～10重量部

(C) アルコキシシラン化合物0～10重量部

(D) 無機充填剤5～500 重量部

を熔融混練して成るポリアリレンサルファイド樹脂組成物に関するものである。

【0004】以下本発明の構成成分について説明する。本発明に用いる(A)成分としてのPAS樹脂は、主として繰り返し単位(-Ar-S-) (ただしArはアリーレン基)で構成されたものである。アリーレン基としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニレン基、置換フェニレン基、p,p'-ジフェニレンスルホン基、p,p'-ビフェニレン基、p,p'-ジフェニレンエーテル基、p,p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフタレン基などが使用できる。この場合、前記のアリーレン基から構成されるアリーレンサルファイド基のなかで、同一の繰り返し単位から成るホモポリマーを用いることができるし、組成物の加工性という点から、異種繰り返し単位を含んだコポリマーでもよい。ホモポリマーとしては、アリーレン基としてp-フェニレン基を用いた、p-フェニレンサルファイド基を繰り返し単位とするポリpフェニレンサルファイド(PPS)が最も代表的なものであり、中でも実質上線状のポリフェニレンサルファイドが特に好ましく用いられる。コポリマーとしては、前記のアリーレン基からなるアリーレンサルファイド基、を主体とし、相異なる2種以上の組合せが使用できるが、なかでもp-フェニレンサルファイド基を主体とし、他の繰り返し単位を含む組合せが特に好ましく用いられる。この中で、p-フェニレンサルファイド基を60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むものが、耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から適当である。この場合、成分の繰り返し単位がランダム状のものより、ブロック状に含まれているものが、加工性に優れ、且つ耐熱性、機械的物性にも優れており、好ましく使用できる。好ましい共重合成分としては例えばm-フェニレン基が挙げられるが、これに限定されるものではない。本発明に用いるポリアリレンサルファイド樹脂は2官能性モノマーから重縮合によって得られる実質的に線状構造の高分子量のポリマーが好ましいが、比較的低分子量の線状ポリマーを酸化架橋又は熱架橋により熔融粘度を上昇させ、成形加工性を改良したポリマーにも適用できる。また、モノマーの一部として3個以上の官能基を有するモノマーを少量併用して重合した任意の分岐又は架橋構造を有するPAS樹脂も使用する事ができる。また、本発明に用いられるポリアリレンサルファイド樹脂は各種の置換基等の導入された変性ポリアリ-

レンサルファイド樹脂であってもよい。更に本発明において使用するPAS成分(A)は目的に応じ所望の特性を得るため前記各種のPAS樹脂のうち、2種以上を混合併用する事が望ましい場合があり、例えば流動性等の見地から2種の粘度の異なるPAS樹脂の併用、或いは成形性(例えばバリの防止、成形サイクル)等の見地から実質的に線状のPAS樹脂と、少量の適度に分岐または架橋構造を有する熔融粘度2000～20000 ポイズ(310℃、剪断速度 1200sec⁻¹)のPAS樹脂との併用等も特に好ましい組合せの例として挙げられる。

【0005】次に本発明の(B)成分は、亜鉛、マグネシウム、バリウムから選ばれた金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物又はそれらの混合物又は複塩を予めアルコキシシラン化合物で表面処理したものであり、例えば炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、またはこれら2種以上から成る複塩、混合物等をアルコキシシラン化合物で表面処理したものであり、特に好ましくは炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、及びこれらの複塩(例えば塩基性炭酸亜鉛 $mZnCO_3 \cdot nZn(OH)_2$)をアルコキシシランで予め表面処理したものである。ここで表面処理に用いられるアルコキシシラン化合物とは、アミノアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、ビニルアルコキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる。アミノアルコキシシランとしては、1分子中アミノ基を1個以上有しアルコキシ基を2個あるいは3個有するシラン化合物が好ましく、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。エポキシアルコキシシランとしては、1分子中にエポキシ基を1個以上有し、アルコキシ基を2個あるいは3個有するシラン化合物が好ましく、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。メルカプトアルコキシシランとしては、1分子中にメルカプト基を1個以上有し、アルコキシ基を2個あるいは3個有するシラン化合物が好ましく、たとえばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。ビニルアルコキシシランとしては、

1分子中にビニル基を1個以上有し、アルコキシ基を2個あるいは3個有するシラン化合物が好ましく、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シランなどが挙げられる。本発明の目的のためには、上記のシラン化合物のうち、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシランが最も好ましい。かかる表面処理に用いるアルコキシシラン化合物の量は上記亜鉛等の金属化合物の表面を充分均一に被覆する量であれば特に限定する必要はないが、一般的には亜鉛等の金属化合物に対し1~20重量%であり、好ましくは2~15重量%である。表面処理は一般的な方法でよく、例えば所要のアルコキシシランの溶液又は分散液中に上記亜鉛等の金属化合物を浸漬し、その表面に付着させ乾燥することによって得られるが、処理方法は特に限定されない。(B)成分とて、上記の如きアルコキシシラン化合物で処理し、その表面を被覆した金属化合物を使用することにより、その防蝕性に何ら悪影響なく、その金属化合物の存在による機械的物性の低下を著しく改善する効果を有し、本発明の特徴である。上記(B)成分の配合量の下限は、耐蝕性の見地からPAS樹脂(A)100重量部に対し少なくとも0.1重量部、好ましくは0.3重量部以上、特に好ましくは0.5重量部以上である。また、その上限は機械的物性や分散性を見地からPAS(A)100重量部に対して10重量部以下、好ましくは7重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

【0006】次に本発明の樹脂組成物はその調製に際し、(C)成分として、前記(B)成分の表面処理剤として用いる以外に、更に同様のアルコキシシラン化合物を添加配合することが好ましい。(C)成分として用いるアルコキシシラン化合物も具体的には前記(B)成分の表面処理剤として説明したと同様の物質が例示され、(B)成分の表面処理剤と同一の物質でもよく、又異なってもよいが、特に(C)成分としては、アミノアルコキシシラン及び/又はエポキシアルコキシシラン、特にアミノアルコキシシランが好ましい。(C)成分の配合量は、PAS樹脂(A)100重量部に対し10重量部以下であり、好ましくは0.1~5重量部、特に好ましくは0.3~3重量部である。この成分は機械的物性の点で有効であるが、過大であると著しく増粘傾向が現れ樹脂のゲル化が生じて好ましくない。

【0007】本発明で用いられる(D)成分の無機充填剤は、目的に応じて繊維状、粉粒状又は板状の充填剤又はこれらの混合物が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維

である。一方、粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、硅藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。又、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。これらの無機充填剤は1種又は2種以上併用することができる。繊維状充填剤、特にガラス繊維又は炭素繊維と、粉粒状又は板状充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組合せである。また、これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤または表面処理剤を使用することが望ましい。この例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、前記アルコキシシランも含むシラン系化合物、チタネート系化合物等の官能性化合物である。(D)成分としての無機充填剤の配合量の下限は、剛性、機械的物性等の点でPAS樹脂(A)100重量部に対し、少なくとも5重量部、好ましくは10重量部以上、特に好ましくは15重量部以上であり、又その上限は組成物の調製、成形加工性の点で500重量部以下、好ましくは400重量部以下、特に好ましくは350重量部以下である。

【0008】本発明の樹脂組成物の調製は、一般の合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することができる。即ち、前記の(A)、(B)、(D)又は更に(C)成分を混合し、1軸または2軸の押出機を使用して熔融混練し、押出して成形用ペレットとすればよく、樹脂成分の一部または全部を粉碎し、混合して熔融押出する方法等いずれも可能である。尚、本発明組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤、離型剤、難燃剤、その他公知の添加剤を添加することができる。又、本発明の組成物は、その諸性質を改善、補足する目的で、他の熱可塑性樹脂や有機質充填剤を、補助的にPAS樹脂(A)100重量部に対し80重量部以下で併用含有させることも出来る。かかる目的で配合される熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン或いはポリプロピレン等のポリオレフィンを主体とするオレフィン系重合体又は共重合体、ナイロン6、ナイロン66、その他のポリアミド系重合体又は共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を主体とするポリエステル重合体又は共重合体、液晶性ポリエステル重合体、ポリスチレン、ポリスチレンアクリロニトリル、ABS等のスチレン系重合体、ポリアルキルアクリレート等の如きアクリル系重合体、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテ

ルケトン、フッ素樹脂などを挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。又、有機質充填剤としては、フッ素樹脂、芳香族ポリアミドの如き高融点の繊維状又は粉粒状の重合体が例示される。

【0009】本発明のPAS樹脂組成物は射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等に好適である。

【0010】

【発明の効果】本発明のPAS組成物は、成形加工性に優れ、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、コバルト、アルミニウム、銀等、或いはこれらを主体とする合金等、各種金属類の腐蝕、汚染性が著しく改善され、成形時の金型等、成形加工設備の接触部材を腐蝕汚染することがなく、又、成形品に接触して用いられる金属部材を腐蝕汚染することがないため、加工設備や成形部品の寿命を延長し、又、長期にわたり精確な寸法の成形品を得ることが出来る。又、本発明によれば、従来の腐蝕防止剤の配合にみられる如き機械的物性に対する悪影響が著しく改善され、優れた金属耐蝕性と機械的物性を兼備したPAS樹脂組成物を提供することができる。

【0011】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～9、比較例1～6

(A) 成分として、実質的に線状のポリフェニレンサルファイド樹脂（粘度350ポイズ（310℃、1200sec⁻¹））と約10重量%の分岐ポリフェニレンサルファイド樹脂（粘度8000ポイズ（310℃、1200sec⁻¹））の混合物100重量部に対し、表1に示す如く(B)成分として表面処理した金属化合物（処理剤約5重量%）を加え、ブレンダーで2分間混合した。更に(D)成分としてガラス繊維を加え、ブレンダーで30秒混合した。次いでこの混合物をシリンダー温度310℃の押出機で熔融混練し、ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物のペレットを作成した（表1）。また、比較のため、(B)成分を含まない場合及びアルコキシシラン化合物で表面処理を行わない場合について、同様に熔融混練押出を行って、組成物ペレットを調製した（表2）。評価結果を夫々表1（実施例）及び表2（比較例）に示す。尚、評価方法は以下の通りである。

【耐蝕性】内径30mm、高さ150mmの試験管の底部に上記ペレットを22g入れ、ステンレス鋼(SUS-304)の板を2mm×12mmの大きさに切断してペレット最上部から約60mmの高さに金属板が位置するように吊るした。試験管上部に栓をし、310℃で5hr保持した後、金属板を取り出して目視及び顕微鏡により観察して腐蝕状態を調べ、その腐蝕状態の程度により以下の如く相対的な等級付けを行った。

A B C D E

【引張強伸度】射出成形機でシリンダー温度320℃、金型温度150℃でASTM D-638に準じ引張度と引張伸度を測定した。

【0012】実施例10～19、比較例7～8

前記実施例、比較例に対し、更に(C)成分としてアルコキシシラン化合物を配合した場合について同様に評価した。結果を表3に示す。

実施例20～23、比較例9～11

無機充填剤(D)の種類及び量を変えて同様にペレットを調製し評価した。結果を表4に示す。

実施例24～27、比較例12～13

耐蝕性試験に用いる金属の種類を変えて耐蝕性を比較した結果を表5に示す。

【0013】

【表1】

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組 成	(A) PPS (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 金属化合物 (注1)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4	B-5
	表面処理剤 (注2)	a	a	a	b	a	b	a	a	a
	(重量部)	0.5	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評 価	(D) ガラス繊維 (重量部)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	耐蝕性	B	A	A	A	A	A	A	B	B
	引張強度 (kg/cm ²)	1800	1750	1570	1720	1680	1670	1640	1620	1630
	引張伸度 (%)	1.8	1.7	1.4	1.6	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4

【0014】注1 B-1: 2ZnCO₃・3Zn(OH)₂

B-2: ZnCO₃

B-3 : $\text{Zn}(\text{OH})_2$

B-4 : MgCO_3

B-5 : MgO

注2 a : γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

b : γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

c : メルカプトプロピルトリメトキシシラン

(以下の表においても同様)

【0015】

【表2】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
組成	(A) PPS (重量部)	100	100	100	100	100	100
	(B) 金属化合物 (注1)	なし	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	表面処理剤 (注2)		なし	なし	なし	なし	なし
	(重量部)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価	(D) ガラス繊維 (重量部)	70	70	70	70	70	70
	耐蝕性	B	A	A	A	B	B
	引張強度 (kg/cm^2)	1820	1630	1570	1500	1490	1510
	引張伸度 (%)	1.7	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3

【0016】

【表3】

		実施例										比較例	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	7	8
組成	(A) PPS (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 金属化合物 (注1)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	なし	B-1
	表面処理剤 (注2)	a	a	a	a	a	b	a	a	a	a		—
	(重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0
成	(C) アルコキシシラン (注2)	b	b	b	a	c	b	b	b	b	b	b	b
	(重量部)	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価	(D) ガラス繊維 (重量部)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	耐蝕性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	E	A
	引張強度 (kg/cm^2)	1820	1900	2010	1870	1820	1850	1810	1820	1830	1800	1950	1690
	引張伸度 (%)	1.7	1.9	2.1	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.7	1.7	2.0	1.5

【0017】

【表4】

		実 施 例				比 較 例		
		20	21	22	23	9	10	11
組 成	(A) P P S (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 金属化合物 (注1)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	表面処理剤 (注2)	a	a	a	a	なし	なし	なし
	(重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(C) アルコキシシラン (注2)	b	b	なし	b	なし	なし	なし
	(重量部)	1.0	1.0		1.0			
評 価	(D) ガラス繊維 (重量部)	20	100	100	100	20	100	100
	炭酸カルシウム (重量部)	—	—	100	100	—	—	100
	耐蝕性	A	A	A	A	A	A	A
	引張強度 (kg/cm ²)	1210	1950	1530	1663	1110	1710	1410
	引張伸度 (%)	2.5	1.7	1.2	1.4	2.0	1.3	1.0

【0018】

【表5】

		実 施 例				比 較 例	
		24	25	26	27	12	13
金属種類	使用樹脂	実施例1	実施例2	実施例15	実施例16	比較例1	比較例7
	SKD-11	A	A	A	A	E	D
	銀	B	A	A	A	E	B
	銅	B	A	B	B	E	E

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

C08K 7/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.